

Gabrijela Brkić, univ. bacc. ing. naut¹.
dr. sc. Luka Grbić¹
dr. sc. Jelena Čulin¹

WALL WASH PREGLED TANKOVA TERETA NA BRODOVIMA ZA PRIJEVOZ KEMIKA LIJA

Pregledni rad / Review
UDK 656.614.3

Pregled tankova za smještaj tereta na brodovima za prijevoz kemikalija zahtjevniji je od pregleda na ostalim vrstama brodova. Tankovi broda za prijevoz kemikalija moraju zadovoljiti najviše standarde čistoće jer su određene vrste tereta izuzetno osjetljive i podložne kontaminaciji. Najzastupljeniji način za pregled tankova nakon pranja je tzv. wall wash pregled. U radu su opisane uloga i način provedbe wall wash pregleda. Navedeni su problemi koji se mogu javiti tijekom uzorkovanja i interpretacije rezultata. Diskutirani su nedostaci wall wash pregleda koje je potrebno poznavati kako bi se donijela pravilna odluka o ukrcanju tereta.

Ključne riječi: brodovi za prijevoz kemikalija, pranje tankova tereta, wall wash pregled.

1. Uvod

Stalni porast bazne i prerađivačke kemijske i petrokemijske industrije, potreba za sirovinama i raznolikost proizvoda na tržištu praćeni su porastom prijevoza tekućih tereta pomorskim putem. Brodovima za prijevoz kemikalija prevozi se više od 50000 različitih kemijskih supstanci, među kojima su petrokemikalije, ugljeni katran, derivati ugljikohidrata, životinjska i biljna ulja, anorganske kemikalije (primjerice fosforna kiselina, sumporna kiselina, kaustična soda). Brojni od ovih tereta imaju svojstva koja ih čine opasnim i/ili štetnim za ljudsko zdravlje i/ili okoliš poput zapaljivosti, toksičnosti, korozivnosti, oksidacijskog djelovanja. Mnoge od prevoženih tvari miješaju se ili su podložne reakcijama s nečistoćama prethodnih tereta zaoštali na stijenkama ili pregradama tankova ili ostacima sredstava za čišćenje. Takvi fizikalni i kemijski procesi mogu dovesti do degradacije tereta, mogu oštetiti brod, te ugroziti sigurnost broda i posade, te dovesti do značajnih materijalnih gubitaka i u najtežim slučajevima do gubitka ljudskih života. Stoga je neophodno pažljivo oprati tankove prije ukrcanja tereta.

Proces pranja tankova ovisi o nizu čimbenika među kojima su kemijska i fizikalna svojstva prethodnog tereta, vrsti premaza tankova, veličina i oblik tankova, te zahtjevi za čistoću

¹ Pomorski odjel Sveučilišta u Zadru

tereta kojeg treba prevesti, koji ovise o njegovoj osjetljivosti i namjeni. Pored poštivanja propisanih koraka tijekom čišćenja, važno je i kontinuirano nadgledati postupak, te provjeravati učinkovitost svake faze. Prije ukrcaja tereta provodi se pregled kojim se utvrđuje je li čistoća tankova zadovoljavajuća, tzv. *wall wash* pregled. U radu je opisana uloga i postupak *wall wash* pregleda, te su navedeni i diskutirani problemi prilikom njegovog provođenja i interpretacije rezultata.

2. Uloga *wall wash* pregleda tankova tereta

Pretpostavlja se da su *wall wash* preglede brodovlasnici uveli kako bi dokazali naručiteljima prijevoza tereta mogućnost postizanja višeg stupnja čistoće tankova². Danas *wall wash* pregled tankova ima dvije različite uloge u poslovanju. Rezultate *wall wash* pregleda koriste krcatelji tereta kako bi bili sigurni da svoj teret ukrcavaju u brod čiji su tankovi potpuno prikladni za njegov prijevoz. U početku su zahtjevi za postizanje povoljnih rezultata testova bili blaži, a razlog tome je i taj što se na brodovima nije moglo obaviti kvalitetno analiziranje uzorka. Suvremeni *wall wash* pregledi, zahvaljujući razvoju analitičkih metoda i opreme, detektiraju nečistoće u iznimno malim količinama, i do milijuntih dijelova udjela pojedinih tvari u uzorcima. Osjetljivost analitičkih metoda omogućila je sniženje vrijednosti dozvoljenih koncentracija onečišćenja i zabranu prisutnosti pojedinih tvari, te se smatra da povoljni rezultati *wall wash* pregleda osiguravaju prijevoz kemikalija visoke čistoće.

S druge strane, brodari, pored provjere prikladnosti broda za ukrcaj tereta, jednog od čimbenika kojim se osigurava isporuka tereta u stanju u kojem je primljen na brod i smanjuje rizik od zahtjeva za naknadu štete, provjeravaju i učinkovitost pranja tankova. Pranje tankova podrazumijeva utrošak vremena i sredstava, te izlaganje posade riziku prilikom ulazanja u zatvorene prostore u kojima atmosfera može biti zapaljiva i/ili toksična. Pored toga, sredstva za čišćenje koja se upotrebljavaju najčešće štete okolišu. Stoga je važno pravilno procijeniti potrebu za dodatnim pranjem tankova.

Wall wash pregledom uočava se razlika između vizualno čistog tanka i kemijski čistog tanka³. Ponekad je potrebno uložiti značajan dodatni napor da vizualno čist tank postigne zadovoljavajući stupanj kemijske čistoće. *Wall wash* pregledom određuje se je li korištenje određene kemikalije za čišćenje bilo djelotvorno. Primjerice, mnoga sredstva za čišćenje tankova su deterdženti, namijenjeni za uklanjanje s oplata tankova ostataka tereta koji su netopljivi u vodi. Ako je takvo sredstvo za čišćenje neprikladno ili oprema i strojevi za čišćenje ne funkcioniraju na zadovoljavajući način, u tankovima još uvijek mogu biti tragovi onečišćenja, odnosno ostataka ugljikovodika. Količine onečišćenja koje se neće vidjeti golim okom dovoljne su za potvrđivanje prisutnosti u *wall wash* uzorku, te se na taj način utvrđuje da se čišćenje mora ponoviti s odgovarajućim izborom kemikalija za čišćenje ili pak pronaći uzrok i popraviti kvar opreme za pranje. Nadalje, uklanjanje pojedinih onečišćenja, poput tragova soli koji potječu iz vode za pranje ili spojeva koji reagiraju s kalijevim permanganatom može se ustanoviti isključivo *wall wash* pregledom.

² Johnson, G. (2014). Preparing Chemical Tankers for Cargo Operations. Dostupno na: <https://www.skuld.com/topics/cargo/liquid-bulk-cargo/contamination/a-debate-on-wall-washing-of-chemical-tankers/>

³ <https://miracle.chemserve.eu/> (pristup: 06. 10. 2016.)

3. Provedba *wall wash* pregleda tankova tereta

Wall wash pregledi sastoje se od prikupljanja uzoraka u tanku, kvantitativne i kvalitativne analize uzoraka, te interpretacije rezultata⁴. Uzorak mora zadovoljiti unaprijed određen skup zahtjeva kako bi rezultat testa bio povoljan i ukrcavanje tereta odobreno. Uzorkovanje provode članovi posade ili predstavnici terminala na način da na odabranim područjima u tanku rasprše otapalo na stjenku ili pregradu, te pomoću lijevka prikupe nastalu otopinu koja se može analizirati na brodu i/ili laboratoriju na kopnu. Najčešće korišteno otapalo je metanol jer su u metanolu topljivi i organski i anorganski ostaci, što znači da isti uzorak može biti testiran i na prisutnost prethodnog tereta i na prisutnost ostataka od pranja. Odabir otapala ovisi o vrsti i kvaliteti prethodnog i ukrcavanog tereta, eventualnim negativnim ranijim iskustvima s onečišćenjem tereta, primijenjenim postupcima i sredstvima za pranje tankova. Tako se pored metanola najčešće koriste aceton, toulén, ksilen i deionizirana voda. Aceton učinkovitije ekstrahira ostatke ugljikovodika u odnosu na metanol. Toulén ili ksilen se najčešće koriste za ekstrakciju postojanih ugljikovodika kao što su biljna ulja, ulja za podmazivanje i sl. Deionizirana voda se koristi gotovo isključivo za ekstrakciju anorganskih klorida.

Prilikom ulaska u tank radi uzorkovanja potrebno se pridržavati sigurnosnih mjera koje uključuju provjeru količine toksičnih i zapaljivih plinova i kiska, nošenje zaštitne opreme i odjeće, te osiguravanje dodatnog člana posade spremnog na intervenciju u slučaju opasnosti. Postupak prikupljanja uzoraka za *wall wash* ispitivanje neophodno je pravilno provesti kako bi rezultati bili pouzdani⁵. Stoga je potrebno prikupiti uzorke na sljedeći način:

- uvijek prije upotrebe provjerava se čistoća korištenog otapala i uvijek se paralelno ispituje i standardni uzorak;
- sva oprema za uzorkovanje mora biti kemijski čista, što se postiže pranjem/ispiranjem čistim otapalom prije početka ispitivanja, te ponovno unutar tanka neposredno prije uzorkovanja (da se izbjegne prijenos kontaminirajućih tvari iz jednog tanka u drugi);
- potrebno je paziti na mogućnost kontaminacije uzoraka kontaktom s rukama, odjećom te znojem. Stoga je potrebno nositi čistu odjeću, te pokriti cipele jednokratnom zaštitnom tkaninom. Nije dopušteno nošenje radnih rukavica, već je potrebno nositi jednokratne plastične rukavice da bi se spriječila kontaminacija kloridima prisutnim na koži.
- Pregrade koje nisu pregledane se ne smiju dirati niti se smije naslanjati na njih. Naime, mora se izbjeći kontaminacija uzorka uzrokovana dodirom s površinom koja nije kontaminirana uslijed doticaja s teretom ili postupkom čišćenja.
- Pazi se da se uzorak ne kontaminira dodirom s dijelovima opreme, primjerice ljepilom s poklopaca boca za uzorkovanje.
- Nikada se ne ispituju mokre pregrade. Voda ili vlaga utječu na sposobnost otapala da apsorbira nečistoće s površine premaza, zbog čega se mogu dobiti pogrešni rezultati. Također, treba izbjegavati ispitivanje vrućih tankova, budući da u tom slučaju otapalo

⁴ Development of criteria for acceptable previous cargoes for fats and oils: report of a joint FAO/WHO technical meeting, Bilthoven, the Netherlands, 7-9 November 2006. Food and Agriculture Organization of the United Nations, World Health Organization, Dutch National Institute of Public Health and the Environment.

⁵ <http://nautraj.blogspot.hr/2011/04/wall-wash-tests-on-chemical-tankers.html> (pristup 02. 11. 2017.)

brzo isparava i dobije se uzorak s većom koncentracijom nečistoća. Stoga se tankove ne testira neposredno nakon pranja.

- Iako je glavni cilj ispitivanja procijeniti čistoću cijelog tanka, dopušteno je uzimati uzorak samo s nižih, dostupnih područja.
- Uzorak se uzima na način da se 500 ml otapala rasprši na otprilike 1 m² površine pregrade tanka. Tekućinu koja se slijeva površinom pregrade prikuplja se lijevkom u bocu. Budući da dio otapala ispari ili se ne prikupi, za analizu se koristi otprilike 250-300 ml uzorka.
- Uzorkuje se na dva mjesta na pregradi tanka, odnosno na minimalno osam mjesta za svaki tank.
- Odabiru se područja za koja se pretpostavlja da su oprana dobro, prosječno i loše (primjerice površine koje strojevi za pranje tankova ne mogu doseći).
- U slučaju kada su svi rezultati povoljni ponavlja se uzorkovanje.

Opseg analize prikupljenih uzoraka ovisi o zahtjevima naručitelja i brodovlasnika. Kvalitativna analiza uzorka može se provesti na brodu u relativno kratkom vremenu, razmjerno nezahtjevnim postupcima uz korištenje kitova za *wall wash* ispitivanje. Pritom je važno slijediti postupak i strogo se pridržavati mjera zaštite. Najčešće se određuju boja, prisustvo suspendiranih tvari, ugljikovodika koji se ne miješaju s vodom, klorida, oksidirajućih nečistoća, neisparljivih tvari, aromatskih ugljikovodika.⁶

APHA (*American Public Health Association*) skala boja je u početku primjene korištena za vizualno određivanje nečistoća u vodi. Danas se koristi i za druge svrhe u kemijskoj, farmaceutskoj, prehrambenoj i drugim industrijama. Ponekad se naziva i „indeks žutog obojenja“, a koristi se za procjenu kvalitete tekućina. Uspoređuje se boja uzorka s bojom niza standardnih otopina. Većina brodova ne posjeduje opremu za instrumentalno određivanje APFA vrijednosti pa se za ispitivanje koristi bijeli papir.

Suspendirane tvari određuju se na način da se u mraku usmjeri baterijsko svjetlo na dno cjevčice koja sadrži uzorak. Sve suspendirane tvari će biti jasno vidljive.

Ugljikovodici netopljivi u vodi s vodom daju mliječnu otopinu. Testom se provjerava *turbiditet otopine dobivene miješanjem wall wash uzorka s deioniziranom vodom (Hydrocarbon Test)*. U većini luka ugljikovodici se ne određuju kvantitativno. Budući da je raspon koncentracija pojedinih ugljikovodika koje mogu izazvati замуćenje vrlo velik, rezultati se iskazuju kao prolazak ili pad na testu, neovisno o koncentraciji prisutnih ugljikovodika.

Kloridi se određuju temeljem reakcije između klorida i srebrovog nitrata kojom nastaje замуćena otopina netopljivog srebrovog klorida (*Chloride Test*). U *wall wash* uzorak dobiven korištenjem metanola doda se destilirana voda i nitratna kiselina. Dobivena otopina se provjeri da se utvrdi je li došlo do reakcije između nitratne kiseline i uzorka koja upućuje na prisutnost onečišćenja koja nisu kloridi. Nakon toga se doda otopina srebrovog nitrata i dobro promiješa. Zamućenost otopine uzorka uspoređuje se sa standardnom otopinom u tamnoj prostoriji na tamnoj podlozi pomoću baterijskog svjetla.

⁶ <http://ajitvadakayil.blogspot.hr/2010/02/wall-wash-method-chemical-tankers-capt.html> (pristup: 2. 11. 2017.)

Nečistoće koje imaju oksidirajuće djelovanje detektiraju se reakcijom s kalijevim permanganatom (*Permanganate Time Test*, PTT). Ovaj test često se koristi za određivanje prisutnosti nečistoća u alkoholima ili ketonima i primjenjuje se na metanol, propanol, butanol, metil etil keton i metil izobutil keton. Tvari koje reagiraju s kalijevim permanganatom u neutralnim otopinama reduciraju ga do mangan dioksida, zbog čega otopina mijenja boju u žuto. Boja standardne otopine se mijenja iz ružičasto-narančaste u žuto-narančastu. Mjeri se vrijeme potrebno da se boja otopine uzorka izjednači s bojom standardne otopine.

Neisparljive tvari se mogu provjeriti samo u laboratoriju. Količina neisparljivih tvari određuje se mjerenjem razlike mase uzorka prije i nakon isparavanja pod utjecajem topline. Poželjno je da se ovo testiranje obavi acetonom, a ne metanolom. Isto tako uzorak treba uzeti pomoću acetona.

Aromatski ugljikovodici određuju se pomoću reakcije s koncentriranom sumpornom kiselinom kojom dolazi do promjene boje otopine (*Acid Wash Test*). U koncentriranu sumpornu kiselinu dodajese *wall wash* uzorak uzet pomoću toluena. Provjerava se boja u sloju sumporne kiseline i uspoređuje s bojom standarda.

4. Nedostaci *wall wash* pregleda tankova tereta

S obzirom da često jedino o rezultatu *wall wash* pregleda ovisi procjena je li tank prikladan za ukrcaj tereta u luci, te samim time može li brod isploviti ili ostaje neiskorišten u luci što nužno dovodi do materijalnih gubitaka, važno je naglasiti neke od njegovih nedostataka⁷. Jedan od glavnih nedostataka je da su u pravilu dozvoljene vrijednosti za nečistoće u uzorku iste i da se primjenjuju na sve tankove tereta svih brodova, neovisno o vrsti broda, volumenu tankova, obliku tanka, vrsti premaza i ostalim obilježjima. Međutim, ista količina onečišćenja u uzorku, iznad ili ispod zahtijevane razine za određenu vrstu tereta, ne mora imati isti utjecaj na kvalitetu tereta prevoženog u tankovima različitih volumena ili vrste materijala. Štoviše, ponekad je zahtijevana količina onečišćenja u uzorku niža od vrijednosti tog istog onečišćenja u samom teretu čime se nepotrebno troše resursi potrebni za pranje tankova i postizanje tražene čistoće.

Nadalje, zbog načina uzorkovanja (između ostalog zbog dostupnosti površina) uzorak ne mora biti reprezentativan, rezultati reproducibilni i sam postupak nije moguće standardizirati, što dovodi u pitanje pouzdanost i valjanost metode unatoč preciznosti korištenih analitičkih postupaka. Stoga pad na *wall wash* pregledu ne mora uvijek značiti da čišćenje nije bilo učinkovito i da će sljedeći teret biti kontaminiran, kao što ni prolaz ne garantira da se sljedeći teret može ukrcati bez rizika od kontaminacije. Unatoč tomu, brod se ne može ukrcati dok se ne postignu povoljni rezultati.

Neovisno o vrsti tereta, za gotovo sve uzorke određuju se isti parametri, samo se zahtijevane vrijednosti razlikuju ovisno o vrsti tereta. Ponekad se za pojedine terete postavljaju zahtjevi za dopušteni sadržaj nečistoća koje nisu relevantne za taj teret, mogu dospjeti u otapalo kojim se provodi uzorkovanje, a ne mogu dospjeti u teret. Nasuprot tomu, neke od nečistoća kojima se teret može degradirati se ne određuju. Također, za istu vrstu tereta zahtijevane vrijednosti mogu se razlikovati ovisno o luci ukrcaja i naručitelju.

⁷ Johnson, G. (2008.). The Science of Cargo Tank Cleaning, TANKEROperator, God. 7., br. 8, str. 57-59.

Pojedini testovi nisu kvantitativni ni specifični pa se ne dobiju podaci o vrsti i količini kontaminacije, koji su važni za određivanje načina pranja.

Iako procedura uzorkovanja propisuje količinu otapala i površinu pregrade, često se ti parametri ne mjere iako bitno utječu na rezultate s obzirom da o njima ovisi koncentracija onečišćenja u uzorku.

Jedan od problema koji se mogu javiti je i pretjerano oslanjanje na rezultate. Primjerice, naručitelji obično zahtijevaju testiranje na ugljikovodike, jer velika većina tereta od kojih se tank čisti sadrži ugljikovodike. Međutim, odsutnost ugljikovodika potvrđena testom ne znači da u uzorku (i samom tanku) nisu prisutni ugljikovodici, već samo da u uzorku nema ugljikovodika koji se ne miješaju s vodom. Pojedini ugljikovodici dobro se otapaju u vodi i mogu biti prisutni u značajnim količinama, a da je rezultat testa negativan. Stoga je pretpostavka da prolaz na testu na ugljikovodike znači da ne postoji rizik od onečišćenja sljedećeg tereta opasna i može dovesti do značajnih problema.

Pored zanemarivanja površine pregrade i volumena otapala postoje još dva dodatna čimbenika koji se mogu razmatrati pojedinačno ili zajedno, a imaju izravan utjecaj na rezultate:

- kontaktno vrijeme: stvarno vrijeme u kojem je otapalo u kontaktu s površinom teretnog tanka (ono ovisi o primijenjenoj metodi, uzorkovanoj površini, volumenu otapala i temperaturi tanka i/ili otapala);
- premaz teretnih tankova - na brodovima za prijevoz kemikalija najčešće se koriste tri vrste premaza: nehrđajući čelik, organski premazi (najčešće epoksi-fenolne smole ili premazi na bazi epoksidnih smola) i anorganski premazi (najčešće cinkov silikat). Svaki premaz ima različita kemijska i fizička svojstva koja su najčešća povezana s teretom koji se prevozi na brodovima. Nadalje, svaki premaz ima jedinstveni profil površine koji izravno utječe na apsorpciju ili adsorpciju i zadržavanje prijašnjih tereta na premazu. Stoga svaki od tih različitih premaza potencijalno reagira različito na svaki postupak čišćenja tanka, a kasniji rezultati *wall wash* pregleda će vjerojatno ovisiti o navedenim čimbenicima. Na primjer, organski premaz tanka će apsorbirati i zadržati terete male molekularne mase, dok će taj isti teret lako ispariti s površine premaza cinkovog silikata. Nasuprot tome, tereti velike molekularne mase kao što su ulja, naftni destilati (srednji/ teški), voskovi i slično zadržavaju se na površini premaza cinkovog silikata, ali ne i na organskim premazima.
- Kontaktno vrijeme i premaz tankova u kombinaciji: prisutnost tvari u uzorku ovisi o sposobnosti otapala da ekstrahira ostatke tereta, što ovisi o tipu premaza i prirodi ostataka tereta, kao i o kontaktnom vremenu.

5. Zaključak

Tereti koji se prevoze brodovima za prijevoz kemikalija podložni su kontaminaciji, te je potrebno pažljivo pripremiti tankove prije ukrcaja. S obzirom da je pranje tankova zahtjevan i skup proces, važno ga je pravilno planirati, provesti i kontrolirati. *Wall wash* pregledom tankova nakon pranja utvrđuje se je li tank dovoljno čist za prihvrat sljedećeg tereta. Prolaz na pregledu je od izuzetne važnosti jer je u protivnom odgođen ili onemogućen ukrcaj sljedećeg tereta, zbog čega brodar snosi velike gubitke u poslovanju.

Tijekom uzimanja uzoraka za *wall wash* pregled tankova potrebno je poštovati propisanu proceduru da bi se osigurala sigurnost članova posade, spriječila kontaminacija uzorka i osiguralo da je uzorak što je moguće više reprezentativan i dobiveni rezultati pouzdani.

Međutim, *wall wash* pregled ima niz nedostataka koji mogu uzrokovati situacije u kojima brod prolazi na pregledu, a da ipak dođe do degradacije tereta ili da brod pada na pregledu, a da je mogućnost onečišćenja tereta zanemariva. Stoga je potrebno dobro poznavati obilježja broda i tereta koja mogu utjecati na rezultate *wall wash* pregleda. Također, neophodno je razumijevanje postupka *wall wash* pregleda kako bi se dobiveni rezultati pravilno interpretirali i kako bi se izbjegle neželjene posljedice uslijed pogrešne odluke o ukrcaju tereta. Konačno, važna je suradnja i povjerenje između brodarka i naručitelja prijevoza koja je temelj za donošenje odluka u situacijama kad brod ne prolazi na *wall wash* pregledu, bilo zbog njegove neadekvatnosti za pojedini teret, bilo zbog nerealnih zahtjeva za čistoću, a temeljem iskustva i znanja posade procjenjuje se da teret može biti prevezen na siguran način.

LITERATURA

1. Development of criteria for acceptable previous cargoes for fats and oils: report of a joint FAO/WHO technical meeting, Bilthoven, the Netherlands, 7-9 November 2006. Food and Agriculture Organization of the United Nations, World Health Organization, Dutch National Institute of Public Health and the Environment.
2. Johnson, G. (2008.). The Science of Cargo Tank Cleaning, TANKEROperator, God. 7., br. 8, str. 57-59.
3. Johnson, G. (2014). Preparing Chemical Tankers for Cargo Operations. Available at: <https://www.skuld.com/topics/cargo/liquid-bulk-cargo/contamination/a-debate-on-wall-washing-of-chemical-tankers/>
4. <http://ajitvadakayil.blogspot.hr/2010/02/wall-wash-method-chemical-tankers-capt.html> (pristup: 2. 11. 2017.)
5. <http://nautraj.blogspot.hr/2011/04/wall-wash-tests-on-chemical-tankers.html> (pristup: 02. 11. 2017.)
6. <https://miracle.chemserve.eu/> (pristup: 06. 10. 2016.)

Summary

CARGO TANK WALL WASH INSPECTION ON CHEMICAL TANKERS

Cargo tank inspection on chemical tankers is more demanding compared to inspections on other ship types. Cargo tanks on chemical tankers must meet the highest standards of cleanness because certain types of cargo are very delicate and susceptible to contamination. The most common way to control the tank after washing is so-called wall wash inspection. The paper describes the role and the way of performing the wall wash inspection. Some problems that may occur during sampling and interpretation of the results are noted. The shortcomings of the wall wash inspections that need to be known in order to make a proper decision on loading the cargo have been discussed.

Keywords: *chemical tanker, cargo tank cleaning, wall wash inspection.*